

Noble metal based amorphous alloy nanoparticles as catalysts for chemical transformations

著者	趙 明
号	62
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第2859号
URL	http://hdl.handle.net/10097/58865

論文内容要旨

氏 名	趙 明	提出年	平成 26 年
学位論文の 題 目	Noble Metal Based Amorphous Alloy Nanoparticles as Catalysts for Chemical Transformations (貴金属アモルファス合金微粒子触媒を用いた分子変換反応の開発)		

論文目次

Introduction

Chapter 1. Chemical Fabrication of Pd-Ni-P Metallic Glass Nanoparticles and Their Catalysis in Methanol Electro-oxidation

Chapter 2. Construction of Quaternary Pd-Cu-Ni-P Amorphous Nanoparticles with Effective Control of Synergistic Interaction for Selective Catalysis

Acknowledgement

論文内容要旨

Introduction

Metallic glasses (MG) are scientifically defined as amorphous alloys with disordered atomic structure that exhibit a glass transition. MG show interesting chemical and physical properties such as anticorrosion and resistance to plastic deformation. Besides being a new class of structural and functional materials, they have been extensively studied and applied in catalysts, magnetic sensors, microelectromechanical systems (MEMS), nanotechnology, and biomedicine. The lack of grain boundary in amorphous structure makes the MG different from crystal materials on the catalytic performance (Figure 1). However, studies on the catalytic properties of MG are limited to micrometer-scaled ones having very small activated surface areas, and the special physical techniques have been necessary for fabrication of MG nanomaterials having large surface areas.

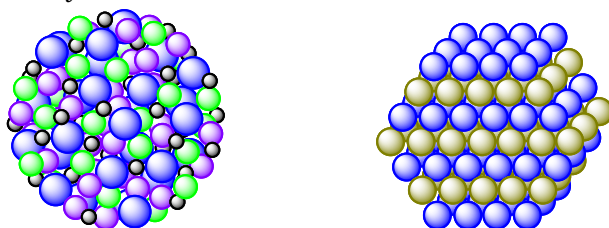


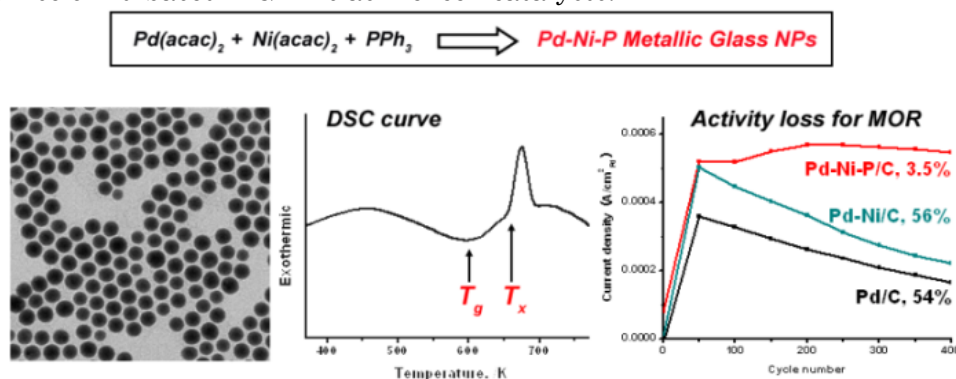
Figure 1. Atomic structures of amorphous (left) and crystalline (right) materials.

Results and Discussion

1) Chemical Fabrication of Pd-Ni-P MG-NPs and Their Catalysis in Methanol Electro-oxidation¹

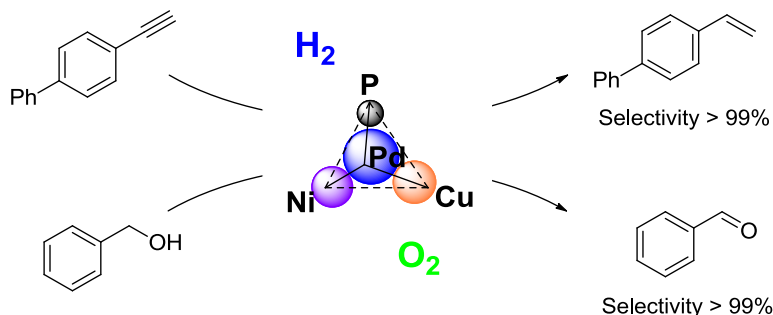
In this chapter, the first chemical fabrication of Pd-Ni-P MG-NPs was reported. Using commercially available Pd-, Ni-, and P-precursors, size-controlled amorphous Pd-Ni-P NPs were obtained by a one-pot solvothermal synthesis procedure. Differential scanning calorimetry identified typical MG properties of the unsupported Pd-Ni-P NPs with a wide supercooling region of 55 K (602 K-657 K). Notably, the supported MG-NPs showed remarkable catalytic properties in methanol electro-oxidation in alkaline medium. After 400 cyclic voltammetry (CV) cycles, the loss of current density was only 3.5% when Pd-Ni-P NPs on Vulcan XC-72 were used as a catalyst. This observation of catalytic durability is outstanding compared to many other Pd or Pt-based

nanocatalyst, including the recent reported precious Pt-Pd nanomaterials. These results indicate the potential use of Pd-based MG-NPs as fuel cell catalysts.



2) Pd-Cu-Ni-P Nanoparticles with Thermally Stable Amorphous Structures as Catalysts for Selective Hydrogenation and Oxidation²

In this chapter, monodisperse Pd-Cu-Ni-P NPs with perfect amorphous structure were fabricated by one-pot reduction method, for the first time. We found the NPs were formed with a perfect amorphous structure when around (or less than) 20 at.% of Cu was embraced. The thermal stability of the amorphous phase in supported Pd-Cu-Ni-P NPs was observed during annealing. 10 nm and 2 nm Pd-Cu-Ni-P NPs were obtained with different catalysis. Notably, the amorphous nanoparticulate catalysts show an excellent selectivity in semi-hydrogenation of alkyne and benzyl alcohol oxidation reactions by utilization of molecular H_2 and O_2 . The corresponding alkene and aldehyde were obtained both in >99% yields respectively under ambient conditions without any additive or base. The catalytic uniqueness of the NPs were confirmed by changing catalyst support and comparing with its crystalline counterpart. Moreover, the chemical stability of the amorphous morphology was observed after the catalyst was reused several times.



References:

- 1) Zhao, M.; Abe, K.; Yamaura, S.; Yamamoto, Y.; Asao, N. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1056-1061.
- 2) Zhao, M.; Asao, N. **2014**, *Manuscript in preparation*.

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、アモルファス合金微粒子の作製とその触媒機能評価を目的とする。通常バルク状の結晶性金属には点欠陥、転位、粒界などの様々な欠陥サイトが必然的に存在し、このような欠陥サイトでは破断が起こりやすい。これに対しアモルファス合金の原子構造はランダム構造であるため、優れた機械的強度を有する。一方、これら合金を微粒子触媒とした場合、その結晶性の違いによる触媒活性や耐久性の変化を系統的に研究した報告例は少ない。本博士論文では、Pd 系合金について検討を行い、Pd-Ni-P および Pd-Ni-Cu-P から成るアモルファス状微粒子の作製とその触媒活性を検討した。

第一章

Pd 塩、Ni 塩、Ph₃P を前駆体としてソルボサーマル法を用いて、8nm と 17nm に粒子径を制御した Pd-Ni-P アモルファス合金微粒子を作製した。示差走査熱量測定により本微粒子が 55K (602K-657K) の過冷却液体域から成るガラス転移を示すことを明らかにした。本材料をカーボン (Vulcan XC-72) 上に担持してアルカリ条件下でのメタノールの電解酸化触媒として用いたところ、CV で 400 回掃引しても、電流密度は 3.5% しか低下しなかった。一方、市販の Pd/C や関連する Pd 触媒を用いた場合には触媒活性が大きく低下したことから、本アモルファス構造触媒の高い耐久性が示された。

第二章

Pd 塩、Cu 塩、Ni 塩、Ph₃P を前駆体としてソルボサーマル法を用いて、2nm と 10nm に粒子径を制御した Pd-Cu-Ni-P アモルファス合金微粒子を作製した。アモルファス構造は Cu の成分比が 20at% より低い場合に形成されることを見出した。カーボン上に担持した本材料を用いて、末端アセチレン化合物の部分水素還元反応とベンジルアルコールの酸素酸化反応を行ったところ、どちらも 99% 以上の選択性で目的とするオレフィン化合物とアルデヒド化合物を与えることを見出した。本材料を焼成して部分的に結晶化させた触媒では選択性が低下することから、これら反応の選択性にアモルファス構造が関与していることが示された。

本博士論文の結果は、趙明君が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、趙明君提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。